

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Jc971 U.S. PRO
09/813883
03/22/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 3月22日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-080485

出 願 人
Applicant (s):

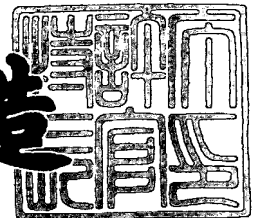
富士写真フイルム株式会社

#3
7 Nov 01
R. Talbot

2000年10月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3081316

【書類名】 特許願

【整理番号】 P25119J

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H04N 1/04
G03G 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 今井 真二

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073184

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳田 征史

【選任した代理人】

【識別番号】 100090468

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐久間 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008969

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9814441

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
 【発明の名称】 画像記録媒体
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 読取用の電磁波に対して透過性を有する支持体上に、

前記読取用の電磁波に対して透過性を有する第 1 電極層と、前記読取用の電磁波の照射を受けることにより導電性を呈する読取用光導電層と、記録用光導電層で発生した潜像極性電荷を蓄積する蓄電部と、記録用の電磁波の照射を受けることにより導電性を呈する前記記録用光導電層と、前記記録用の電磁波に対し透過性を有する第 2 電極層とがこの順に積層されてなる画像記録媒体において、

前記記録用光導電層と前記読取用光導電層の内少なくとも一方は、 $a-Se$ を主成分とするものであり、且つ、該 $a-Se$ のバルク結晶化を抑制する物質がドーピングされていることを特徴とする画像記録媒体。

【請求項 2】 前記バルク結晶化を抑制する物質が、 As であることを特徴とする請求項 1 記載の画像記録媒体。

【請求項 3】 前記 As が、 $0.1 \sim 0.5 \text{ atom\%}$ ドーピングされていることを特徴とする請求項 2 記載の画像記録媒体。

【請求項 4】 前記 As に加えて、 Cl がドーピングされていることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の画像記録媒体。

【請求項 5】 前記 Cl が、 $10 \sim 50 \text{ ppm}$ ドーピングされていることを特徴とする請求項 4 記載の画像記録媒体。

【請求項 6】 読取用の電磁波に対して透過性を有する支持体上に、

前記読取用の電磁波に対して透過性を有する第 1 電極層と、前記読取用の電磁波の照射を受けることにより導電性を呈する読取用光導電層と、記録用光導電層で発生した潜像極性電荷に対しては略絶縁体として作用し、かつ、該潜像極性電荷と逆極性の電荷に対しては略導電体として作用する電荷輸送層と、記録用の電磁波の照射を受けることにより導電性を呈する記録用光導電層と、前記記録用の電磁波に対し透過性を有する第 2 電極層とがこの順に積層され、前記記録用光導電層と前記電荷輸送層との界面に前記潜像極性電荷を蓄積する蓄電部が形成されてなる画像記録媒体において、

前記電荷輸送層は、 $a-Se$ を主成分とするものであり、且つ、該 $a-Se$ のバルク結晶化を抑制する物質がドーピングされていることを特徴とする画像記録媒体。

【請求項 7】 前記電荷輸送層は、 As が $0.1 \sim 0.5 \text{ atom\%}$ 且つ Cl が $20 \sim 250 \text{ ppm}$ ドーピングされていることを特徴とする請求項 6 記載の画像記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像情報を静電潜像として記録することのできる画像記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、例えば、医療用 X 線撮影において、被験者の受ける被爆線量の減少、診断性能の向上などのために、X 線に感応する光導電体（例えばセレン Se を用いたものなど）を用いた画像記録媒体を使用して、X 線により該画像記録媒体に静電潜像を記録し、その後、該静電潜像を読み取るシステムが開示されている（例えば、米国特許第 4176275 号、同第 5268569 号、同第 5354982 号、同第 4535468 号、"23027 Method and device for recording and transducing an electromagnetic energy pattern"; Research Disclosure June 1983、特開平 9-5906 号、米国特許第 4961209 号、"X-ray imaging using amorphous selenium"; Med Phys. 22(12) など）。

【0003】

具体的には、例えば上記米国特許第 4535468 号には、比較的厚い 2 mm 厚の Al などからなり、記録用の電磁波（以下記録光ともいう）としての放射線に対して透過性を有する導電性基板としての記録光側電極層上に、 $a-Se$ （アモルファスセレン）を主成分とする $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 厚の記録用光導電層と、 $0.01 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 厚の AsS_4 、 As_2S_3 、 As_2Se_3 などからなり記録用光導電層内で発生した潜像極性電荷がトラップとして蓄積される中間層（トラッ

層)と、 $a-S_e$ を主成分とする $0.5 \sim 100 \mu m$ 厚の読取用光導電層と、 $100 nm$ 厚の Au や ITO (Indium Tin Oxide) からなり読取用の電磁波 (以下読取光ともいう) に対して透過性を有する読取光側電極層とを、この順に積層してなる画像記録媒体が開示されている。また、特に、読取光側電極層を正極として用いることが、良好な $a-S_e$ の正孔の移動度を利用することができる点で好適であることや、電極からの電荷の直接注入による S/N 劣化を防止するために、読取光側電極層と読取用光導電層との間に有機物からなるブロッキング層を設けることが開示されている。つまり、この画像記録媒体は、高い暗抵抗を有する読取りの応答速度が優れた多層記録媒体であり、全体としては $a-S_e$ を主成分とする層から構成されている。

【0004】

ここで、画像の S/N 向上のため、さらには並列読取り (主に主走査方向) を行なって読出時間の短縮を図るために、読取光側電極層の電極を、多数のエレメント (線状電極) を画素ピッチで配列してなるストライプ電極とすることがある (例えば、本願出願人による特願平 10-232824号)。しかしながら、上記米国特許第 4535468号に記載の画像記録媒体の積層構成では、製造の最終工程において、読取用光導電層を成膜した後に読取光側電極層を形成しなければならず、前記ストライプ電極を形成することは困難である。これは、ストライプ電極の形成のために電極の微細加工を行なうには、半導体製造で用いられるフォトエッチングを行なう必要があるが、この工程中には、フォトレジストのベークン工程などの高温 (例えば $200^\circ C$) プロセスを通常必要とし、既に製膜された光導電層をなす $a-S_e$ はこのような高温に耐えられず、その特性が悪化するからである。

【0005】

さらに、フォトレジストの現像工程で用いられるアルカリ現像液と $a-S_e$ とは接触して有害なガスを出すので、その除害のために工程が複雑化、高コスト化する問題もある。

【0006】

一方、本願出願人は、特願平 10-232824号において、 SnO_2 (ネサ被膜) からなり、記録光としての放射線に対して透過性を有する記録光側電極層と、 a

-Seを主成分とする50~1000 μ m厚の記録用光導電層と、有機物あるいは塩素(Cl)を10~200ppmドープしたa-Seなどからなり記録用光導電層で発生した潜像極性電荷を蓄積する蓄電部を前記記録用光導電層との界面に形成するための電荷輸送層と、a-Seを主成分とする読取用光導電層と、読取光に対して透過性を有する読取光側電極層とを、この順に配してなる画像記録媒体(静電記録体)を提案している。

【0007】

この画像記録媒体を製造するに際しては、記録光側電極層から順に製膜するのか、逆に読取光側電極層から順に製膜するのかは、特に明言しておらず、いずれの順に製膜してもよかった。ただし、読取光側電極層としては、支持体としての透明ガラス基板にネサ被膜などの導電性物質を設けたものを提案し、該読取光側電極層を正極として使用すると共に高精細な「画素ピッチに対応するクシ歯のピッチ」で「半導体形成技術によってクシ歯を十分に狭い間隔でもって形成する」こと、すなわち読取光側電極層の電極を画素ピッチで分割されたストライプ電極とすることを提案しており、この場合には、最初に透明ガラス基板上にストライプ電極をフォトリソグラフィなどにより形成した後、読取用光導電層~記録光側電極層を順次製膜することになる。なお、画素ピッチの具体的数値は直接には示していないが、医療用X線撮影において高い鮮鋭度を維持しつつ高S/Nを可能ならしめるものであることから、該画素ピッチとして50~200 μ mが用いられることは当業者には想到可能である。

【0008】

また、この特願平 10-232824号においては、上記米国特許第 4535468号に記載のものと同様に、読取光側電極層と読取用光導電層との間にCeO₂などの無機物からなる500Å程度のブロッキング層を設けることにより、読取光側電極層に帯電した正電荷の直接注入によるS/N劣化を防止することも提案している。

【0009】

他方、本願発明者らは、上記特願平 10-232824号に提案した画像記録媒体についてのその後の検討により、さらに以下の点を見出した。

- 1) 製造の際には、読取光側電極層として、透明ガラス基板上に、比較的薄い、 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 厚のITO膜を成膜した後、フォトエッチングによりストライプ電極を形成する方法が、安価に高精細なストライプパターンを形成することができるため適している。
- 2) 記録用光導電層を $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ 厚のa-Seとすることが、高い暗抵抗の点で優れている。
- 3) 電荷輸送層としては、電子を帯電して蓄電部を形成する薄い有機物からなる $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 厚の第1正孔輸送層と、正孔を高速に輸送しかつ正孔トラップの少ない「Clを $10 \sim 200 \text{ ppm}$ ドープしたa-Se」からなる $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 厚の第2正孔輸送層との、2つの層を積層した積層型正孔輸送層が、残像および読取りの応答速度の点で優れている。
- 4) 読取用光導電層を $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 厚のa-Seとすることが、高い暗抵抗の点で優れている。
- 5) 電荷輸送層を、PVKやTPDからなる $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 厚の第1電荷輸送層と、Clを $10 \sim 200 \text{ ppm}$ ドープした $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 厚のa-Seを主成分とする第2電荷輸送層とからなる積層型正孔輸送層とすると、第1電荷輸送層に潜像極性電荷に対して強い絶縁性を、第2電荷輸送層に輸送極性電荷の高速輸送性をそれぞれ受け持たせることができるので、残像および読取りの応答速度の点で優れた、電荷輸送層として理想的なものにすることができるが、前記第2正孔輸送層を、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 厚のa-Seで置き換えて、読取用光導電層を兼ねる構成としても比較的良好な結果が得られ、製造が簡便となる。

【0010】

以上のことから、上記特願平 10-232824号に記載の画像記録媒体は、高い暗抵抗を有し読取りの応答速度が優れた多層記録媒体であり、全体としてはa-Seを主成分とする層から構成されていることが望ましい。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、よく知られているように、アモルファス状態のセレン膜は、時間とともに結晶化が進行し、その特性、特に暗抵抗特性が低下するという問題、いわ

ゆるバルク結晶化の問題を生じやすく、該バルク結晶化は、特に非ドーブ純 a - S e の場合に顕著に現れる。また、該バルク結晶化は温度が高いとより速く進行する。このため、非ドーブ純 a - S e を多く使用した前記画像記録媒体は、使用温度条件および寿命が厳しく制限されるという問題がある。

【 0 0 1 2 】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、a - S e を主成分とする光導電層を備えた画像記録媒体において、バルク結晶化の問題を解消し、その使用温度条件および寿命の制限を緩和することのできる画像記録媒体を提供することを目的とするものである。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明の第 1 の画像記録媒体は、記録用光導電層および／または読取用光導電層でバルク結晶化の問題が生じないように構成されたものであって、読取用の電磁波に対して透過性を有する支持体上に、読取用の電磁波に対して透過性を有する第 1 電極層（読取光側電極層）と、読取用の電磁波の照射を受けることにより導電性を呈する読取用光導電層と、記録用光導電層で発生した潜像極性電荷を蓄積する蓄電部と、記録用の電磁波の照射を受けることにより導電性を呈する記録用光導電層と、記録用の電磁波に対し透過性を有する第 2 電極層（記録光側電極層）とがこの順に積層されてなる画像記録媒体において、記録用光導電層と読取用光導電層の内少なくとも一方は、a - S e を主成分とするものであり、且つ、該 a - S e のバルク結晶化を抑制する物質がドーブされていることを特徴とするものである。

【 0 0 1 4 】

なお、記録用光導電層と読取用光導電層のいずれもが a - S e を主成分とするものであるときには、両方の層共に、前記バルク結晶化を抑制する物質がドーブされていることが望ましい。

【 0 0 1 5 】

ここで、記録用光導電層の厚さは 5 0 ～ 1 0 0 0 μ m 程度、読取用光導電層の厚さは 0 . 0 5 ～ 0 . 5 μ m 程度であることが、高い暗抵抗の点で好ましい。ま

た、蓄電部を形成するための電荷輸送層を記録用光導電層と読取用光導電層との間に設ける場合には、該電荷輸送層をPVKやTPDからなる $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 厚の層とし、読取用光導電層を $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 厚のa-Se層としてもよい。

【0016】

上記a-Seのバルク結晶化を抑制する物質としては、例えば、As（砒素）が好ましく、そのドーピング量は、 $0.1 \sim 0.5\text{-atom\%}$ 、より好ましくは 0.33-atom\% であることが望ましい。ドーピング量をこのような範囲とするのは、a-SeにAsをドーピングすると正孔トラップが増加し、光導電層本来の機能、特にキャリア走行性が低下するという弊害が生じるので、光導電層本来の機能を著しく低下させない範囲に留めるためである。

【0017】

また、Asをドーピングすることによる前記弊害を積極的に防止するために、Asをドーピングすると同時に、例えば、Cl（塩素）をドーピングすることが望ましく、そのドーピング量は、 $10 \sim 50\text{-ppm}$ （atomベース；以下同様）、より好ましくはAsが 0.33-atom\% でClが $30 \sim 40\text{-ppm}$ の比を維持するようになることが望ましい。

【0018】

本発明の第2の画像記録媒体は、蓄電部を形成するための電荷輸送層でバルク結晶化の問題が生じないように構成されたものであって、読取用の電磁波に対して透過性を有する支持体上に、読取用の電磁波に対して透過性を有する第1電極層（読取光側電極層）と、読取用の電磁波の照射を受けることにより導電性を呈する読取用光導電層と、記録用光導電層で発生した潜像極性電荷に対しては略絶縁体として作用し、かつ、該潜像極性電荷と逆極性の電荷に対しては略導電体として作用する電荷輸送層と、記録用の電磁波の照射を受けることにより導電性を呈する記録用光導電層と、記録用の電磁波に対し透過性を有する第2電極層（記録光側電極層）とがこの順に積層されてなり、記録用光導電層と電荷輸送層との界面に潜像極性電荷を蓄積する蓄電部が形成されてなる画像記録媒体において、電荷輸送層は、a-Seを主成分とするものであり、且つ、該a-Seのバルク結晶化を抑制する物質がドーピングされていることを特徴とするものである。

【 0 0 1 9 】

この際、該ドーブにより、電荷輸送層としての機能が失われることがないようにすることが好ましく、例えば、電荷輸送層は、Asが0.1～0.5-atom%且つClが20～250-ppmドーブされたa-Seを主成分とするものであることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

これは、Clが10～200-ppmドーブされたa-Seを主成分とする電荷輸送層をベースとする場合においては、単にAsのみをドーブすると正孔トラップが増加し、電荷輸送層の機能が低下、場合によっては失うので、電荷輸送層の機能を損なうことがないように、Asを0.1～0.5-atom%、Clを20～250-ppmドーブし、該電荷輸送層をなすa-Seのバルク結晶化を抑制するようにしたものである。

【 0 0 2 1 】

この第2の画像記録媒体においては、Clが10～200-ppmドーブされたa-Seを主成分とする電荷輸送層をベースとして、Asが0.33-atom%でClが30～40-ppmの比を維持するように両者がドーブされていることが望ましい。

【 0 0 2 2 】

【発明の効果】

本発明の第1の画像記録媒体によれば、記録用光導電層および／または読取用光導電層をa-Seを主成分とする層としたので、暗抵抗を高くすることができ、S/Nがよくなる。一方、a-Seとすると、バルク結晶化の問題を生じ得るが、この第1の画像記録媒体は、該バルク結晶化を抑制する物質がドーブされているものとしているので、バルク結晶化の進行を遅くすることができ、その使用温度条件および寿命の制限を緩和することができる。

【 0 0 2 3 】

したがって、本発明の第1の画像記録媒体によれば、S/Nがよく、比較的高温での使用に耐えることができ、長寿命の画像記録媒体とすることができる。

【 0 0 2 4 】

また、a-Se にバルク結晶化を抑制する物質をドーブすると、光導電層本来の機能が低下するという弊害が生じ得るが、例えばAs をドーブすると同時にCl をドーブすることにより、この弊害を補償することができる。

【 0 0 2 5 】

一方、本発明の第2の画像記録媒体によれば、a-Se を主成分とする電荷輸送層をベースとして、a-Se のバルク結晶化を抑制する物質がドーブされているものとしているので、バルク結晶化の進行を遅くすることができ、その使用温度条件および寿命の制限が緩和され、比較的高温での使用に耐えることができ、長寿命の画像記録媒体とすることができる。

【 0 0 2 6 】

例えば、Cl が10～200-ppmドーブされたa-Se を主成分とする電荷輸送層をベースとして、As とCl がそれぞれ所定量だけドーブされてなるものとする、電荷輸送層の機能を低下させることなく、バルク結晶化の進行を遅くすることができる。

【 0 0 2 7 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。図1は本発明の画像記録媒体の一態様である静電記録体の第1実施形態の概略を示す斜視図（A）およびその一部の断面図（B）である。

【 0 0 2 8 】

この第1実施形態の静電記録体10は、記録光（例えばX線などの放射線）に対して透過性を有する記録光側電極層1、この記録光側電極層1を透過した記録光の照射を受けることにより導電性を呈する記録用光導電層2、記録光側電極層1に帯電される電荷（潜像極性電荷）に対しては略絶縁体として作用し、かつ、該潜像極性電荷と逆極性の電荷（輸送極性電荷）に対しては略導電体として作用する電荷輸送層3、読取光（例えば波長550nm以下の青色域光）の照射を受けることにより導電性を呈する読取用光導電層4、読取光に対して透過性を有する読取光側電極層5、読取光に対して透過性を有する支持体8を、この順に配列してなるものである。記録用光導電層2と電荷輸送層3との界面に、記録用光導

電層 2 内で発生した潜像極性電荷を蓄積する蓄電部 23 が形成される。なお、以下の各実施形態においては、記録光側電極層 1 に負電荷を、読取光側電極層 5 に正電荷を帯電させて、記録用光導電層 2 と電荷輸送層 3 との界面に形成される蓄電部 23 に潜像極性電荷としての負電荷を蓄積せしめると共に、電荷輸送層 3 を、潜像極性電荷としての負電荷の移動度よりも、その逆極性となる輸送極性電荷としての正電荷の移動度の方が大きい、いわゆる正孔輸送層として機能させるものとして好適なものについて説明する。

【0029】

この静電記録体 10 を製造する際には、上述した順序とは逆に、支持体 8 の上に読取光側電極層 5 を製膜（積層）し、その後、順次、読取用光導電層 4、電荷輸送層 3、記録用光導電層 2、記録光側電極層 1 を製膜（積層）していく。

【0030】

また、この静電記録体 10 の大きさ（面積）は、例えば、 $20 \times 20 \text{ cm}$ 以上、特に胸部 X 線撮影用の場合、有効サイズ $43 \times 43 \text{ cm}$ 程度とする。

【0031】

支持体 8 としては、読取光に対して透明であることに加えて、環境の温度変化に対して変形可能であり、また支持体 8 の熱膨張率が読取用光導電層 4 の物質の熱膨張率の数分の 1 ～ 数倍以内、好ましくは両者の熱膨張率が比較的近い物質を使用する。後述するように、本実施形態では読取用光導電層 4 として a-Se（アモルファスセレン）を使用するので、Se の熱膨張率が $3.68 \times 10^{-5} / \text{K} @ 40^\circ\text{C}$ であることを考慮して、熱膨張率が $1.0 \sim 10.0 \times 10^{-5} / \text{K} @ 40^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $1.2 \sim 6.2 \times 10^{-5} / \text{K} @ 40^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $2.2 \sim 5.2 \times 10^{-5} / \text{K} @ 40^\circ\text{C}$ である物質を使用する。変形可能であり、また熱膨張率がこの範囲の物質としては、有機ポリマー材料を使用することができる。

【0032】

これによって、基板としての支持体 8 と読取用光導電層 4（Se 膜）との熱膨張のマッチングがとれ、特別な環境下、例えば寒冷気候条件下での船舶輸送中などにおいて、大きな温度サイクルを受けても、支持体 8 と読取用光導電層 4 との

界面で熱ストレスが生じ、両者が物理的に剥離する、読取用光導電層4 (Se膜) が破れる、あるいは支持体8が割れるなど、熱膨張差による破壊の問題が生じることがない。さらに、ガラス基板に比べて有機ポリマー材料は衝撃に強いというメリットがある。

【0033】

記録光側電極層1および読取光側電極層5としては、それぞれ記録光あるいは読取光に対して透過性を有するものであればよく、例えば、共に、ネサ皮膜 (SnO_2)、ITO (Indium Tin Oxide)、アモルファス状光透過性酸化膜であるIDIXO (Idemitsu Indium X-metal Oxide ; 出光興産(株))などを50~200nm厚にして用いることができる。なお、記録光としてX線を使用し、記録光側電極層1側から該X線を照射して画像を記録する場合、可視光に対する透過性が不要であるから、記録光側電極層1は、例えば100nm厚のAlやAuなどを用いることもできる。

【0034】

なお、各電極層は、本実施形態のように、その全体が電極のみからなるもの(いわゆる平板電極)であってもよいし、例えば、線状電極を、その長手方向と直行する方向に配列してなるストライプ電極を有するものであってもよい。後者の場合において、各線状電極の間に絶縁物が配される場合には、線状電極と絶縁物とにより電極層が構成される一方、絶縁物が配されることなく、次の層が直ちに積層される場合には、ストライプ電極のみで電極層が構成される。

【0035】

記録用光導電層2としては、一般には、記録光の照射を受けることにより導電性を呈するものであればよく、例えば、a-Se, PbO, PbI_2 などの酸化鉛(II)やヨウ化鉛(II), $\text{Bi}_{12}(\text{Ge, Si})\text{O}_{20}$, Bi_2I_3 /有機ポリマーナノコンポジットなどのうち少なくとも1つを主成分とする光導電性物質が適当であるが、本実施形態では、中でも、放射線に対して比較的量子効率が高く、また暗抵抗が高いなどの点でa-Seが優れているので、a-Seを使用する。

【0036】

この a-Se を主成分とする記録用光導電層 2 の厚さは、記録光を十分に吸収できるようにするには、 $50\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。

【0037】

なお、後述するように、記録用光導電層 2 を a-Se を主成分とする層とすると、バルク結晶化の問題を生じやすい。

【0038】

電荷輸送層 3 としては、記録光側電極層 1 に帯電される負電荷の移動度と、その逆極性となる正電荷の移動度の差が大きい程良く（例えば 10^2 以上、望ましくは 10^3 以上）、ポリ N-ビニルカルバゾール (PVK)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス (3-メチルフェニル) - [1,1'-ビフェニル] -4,4'-ジアミン (TPD) やディスコティック液晶などの有機系化合物、或いは TPD のポリマー (ポリカーボネート、ポリスチレン、PUK) 分散物、Cl を $10\sim 200\text{-ppm}$ ドープした a-Se などの半導体物質が適当である。特に、有機系化合物 (PVK, TPD、ディスコティック液晶など) は光不感性を有するため好ましく、また、誘電率が一般に小さいため電荷輸送層 3 と読取用光導電層 4 の容量が小さくなり読取時の信号取り出し効率を大きくすることができる。ただし、後述するように、電荷輸送層 3 を Cl を $10\sim 200\text{-ppm}$ ドープした a-Se、つまり a-Se を主成分とする層とすると、バルク結晶化の問題を生じやすい。なお、「光不感性を有する」とは、記録光や読取光の照射を受けても殆ど導電性を呈するものでないことを意味する。

【0039】

また、例えば、その膜厚垂直方向の電荷移動度を膜厚水平方向の電荷移動度よりも大きいものを使用すれば、輸送極性電荷が厚み方向には高速で移動でき横方向には移動しにくい電荷輸送層とすることができるので、鮮鋭度を向上させることができる。具体的な材料としては、ディスコティック液晶、ヘキサペンチロキシトリフェニレン (hexapentyloxytriphenylene (Physical Review LETTERS 70, 4, 1933 参照)), 中心部コアが π 共役縮合環あるいは遷移金属を含有するディスコティック液晶群 (EKISHO VOL No.1 1997 P55 参照) などが好適である。

【0040】

また、この電荷輸送層 3 を、記録用光導電層 2 に帯電される電荷すなわち潜像極性電荷と同極性の電荷に対しては略絶縁体として作用する性質を有する材料からなる第 1 電荷輸送層と、潜像極性電荷と逆極性の電荷すなわち輸送極性電荷に対して略導電体として作用する性質を有する材料からなる第 2 電荷輸送層とを少なくとも含み、第 1 電荷輸送層が記録用光導電層 2 側となり第 2 電荷輸送層が読取用光導電層 4 側となるように積層した積層型正孔輸送層とすれば、第 2 電荷輸送層に輸送極性電荷の高速輸送性を受け持たせ、第 1 電荷輸送層に潜像極性電荷に対して強い絶縁性を受け持たせることができるので、残像および読取りの応答速度の点で優れた、電荷輸送層として理想的なものにすることができる。具体的には、第 2 電荷輸送層の方が第 1 電荷輸送層よりも膜厚が厚くなるように、第 1 電荷輸送層を有機物である PVK あるいは TPD のうち少なくとも一方からなる 0.1 ~ 1 μm 厚の層とし、第 2 電荷輸送層を Cl が 10 ~ 200 - ppm ドープされた 5 ~ 30 μm 厚の a-Se 層とすればよい。ただし、この場合も、第 2 電荷輸送層は a-Se を主成分とする層となるので、バルク結晶化の問題を生じやすい。

【0041】

また、PVK からなる層と TPD からなる層を比較すると、PVK からなる層は、潜像極性電荷（上記例では負極性）と同極性の電荷に対しては略絶縁体として作用する性質が TPD からなる層より強く、TPD からなる層は、輸送極性電荷（上記例では正極性）に対して略導電体として作用する性質が PVK からなる層より強いので、TPD からなる層と PVK からなる層とを、TPD からなる層が読取用光導電層側となり PVK からなる層が記録用光導電層側となるように積層した電荷輸送層としてもよい。

【0042】

なお、2 層に限らず、さらに複数の層からなるものとしてもよいが、この場合に各層を積層する際には、各層の上記各性質を夫々比較したときに、潜像極性電荷と同極性の電荷に対しては略絶縁体として作用する性質が比較的強い層が記録用光導電層側となり、輸送極性電荷に対して略導電体として作用する性質が比較的強い層が読取用光導電層側となるように積層すればよい。

【0043】

読取用光導電層4としては、読取光の照射を受けることにより導電性を呈するものであればよく、例えば、 $a\text{-Se}$ 、 Se-Te 、 Se-As-Te 、無金属フタロシアニン、金属フタロシアニン、 MgPc (Magnesium phthalocyanine)、 VoPc (phase II of Vanadyl phthalocyanine)、 CuPc (Copper phthalocyanine) などのうち少なくとも1つを主成分とする光導電性物質が好適である。

【0044】

また、近紫外から青の領域の波長 (300~550 nm) の電磁波に対して高い感度を有し、赤の領域の波長 (700 nm以上) の電磁波に対して低い感度を有するもの、具体的には、 $a\text{-Se}$ 、 PbI_2 、 $\text{Bi}_{12}(\text{Ge, Si})\text{O}_{20}$ 、ペリレンビスイミド ($\text{R}=\text{n-プロピル}$)、ペリレンビスイミド ($\text{R}=\text{n-ネオペンチル}$) のうち少なくとも1つを主成分とする光導電性物質を使用すれば、バンドギャップが大きく熱による暗電流の発生が小さい読取用光導電層4にすることができるので、読取時に近紫外から青の領域の波長の電磁波を走査露光するようにすれば、暗電流によるノイズを小さくすることができる。

【0045】

また電荷輸送層3と読取用光導電層4との厚さの合計は記録用光導電層2の厚さの $1/2$ 以下であることが望ましく、薄ければ薄いほど (例えば、 $1/10$ 以下、さらには $1/20$ 以下など) 読取時の応答性が向上する。

【0046】

特に、 $0.05\sim0.5\mu\text{m}$ 厚の $a\text{-Se}$ とすれば、暗抵抗が非常に高くなるので好ましい。以上のことから、本実施形態では、読取用光導電層4を、 $a\text{-Se}$ を主成分とする $0.05\sim0.5\mu\text{m}$ 厚の層とする。

【0047】

なお、後述するように、読取用光導電層4を $a\text{-Se}$ を主成分とする層とすると、バルク結晶化の問題を生じやすい。

【0048】

なお、電荷輸送層3における「Clを $10\sim200\text{-ppm}$ ドープした $a\text{-S}$

e」からなる5～30 μ m厚の第2正孔輸送層を、5～30 μ m厚のa-Seで置き換え、読取用光導電層4を兼ねる構成とすることもできる。また、この構成の場合、静電記録体10の製造が比較的簡便となる。ただし、この場合にも、読取用光導電層4は、a-Seを主成分とする層となるので、バルク結晶化の問題を生じやすい。

【0049】

次に、上述のように、記録用光導電層2、読取用光導電層4、さらには電荷輸送層3を、それぞれ、a-Seを主成分とする層とした場合における、バルク結晶化の問題と、その改善策について説明する。

【0050】

アモルファス状態のセレン膜は、よく知られているように、時間とともに結晶化が進行し、その特性、特に暗抵抗特性が低下する、いわゆるバルク結晶化の問題を生じやすく、該バルク結晶化は、特に非ドーブ純a-Seの場合に顕著に現れる。また、該バルク結晶化は温度が高いとより速く進行する。

【0051】

このため、記録用光導電層2、読取用光導電層4、および電荷輸送層3として、非ドーブ純a-Seを多く使用したときには、静電記録体10は、使用温度条件および寿命が厳しく制限されることになる。

【0052】

一方、よく知られているように、バルク結晶化を防止するために、所定の物質、特に、Asをドーブすると、該バルク結晶化の進行を遅くすることができる。ところが、多量のAsをa-Seにドーブすると、正孔トラップが増加し、光導電層本来の機能が著しく低下するという弊害も生じる。そこで、光導電層本来の機能を著しく低下させないようにするため、0.1～0.5-atom%程度の微量ドーブ、より好ましくは0.33-atom%程度とする。なお、Asに限らず、バルク結晶化を抑制する性質を有していればその他の物質をドーブしてもよい。

【0053】

また、前記弊害を積極的に防止するために、Asをドーブすると同時に10～

50-ppmのClを微量ドーピングする。このとき、文献“Time-of-Flight Study of Compensation Mechanism in a-Se Alloys” (JOURNAL OF IMAGING SCIENCE AND TECHNOLOGY/ Vol.41 ,Number 2 Mar./Apr. 1997)に記載されているように、純a-Seに対し、0.33-atom%のAsをドーピングすると同時に約30~40-ppmのClを添加すると、Asドーピングによる正孔トラップ増加をClドーピングにより理想的に補償することができるので、両者をドーピング際には、Asが0.33-atom%でClが30~40-ppmの比を維持するようにすることが望ましい。

【0054】

このような微量ドーピングを純a-Seに対して施すという手法を、a-Seを主成分とする記録用光導電層や読取用光導電層に施すことにより、大きな弊害を生じることなく、S/Nがよく、比較的高温での使用に耐えることができ、長寿命の画像記録媒体を実現することができる。

【0055】

なお、電荷輸送層3を正孔輸送層として機能させる場合、Asをドーピング材として用いると、正孔トラップの増加により正孔輸送層としての機能が低下し、場合によってはその機能を失うことになる。したがって、正孔輸送層として機能する電荷輸送層3に対しては、バルク結晶化防止のために、単にAsのみをドーピングすることは好ましくない。一方、上述のように、Asドーピングによる正孔トラップ増加をClドーピングにより補償することができるので、正孔輸送層として機能する、Clを10~200-ppmドーピングしたa-Seからなる電荷輸送層3のバルク結晶化防止のためには、Asを0.1~0.5-atom%、Clを20~250-ppmドーピングすれば、正孔輸送層としての機能を低下させることなく、バルク結晶化の進行を遅らせることができる。なお、この場合においても、Asが0.33-atom%でClが30~40-ppmの比を維持するようにして加えると、正孔輸送層としての機能を殆ど低下させることがない。

【0056】

次に、上記構造の静電記録体10に画像情報を静電潜像として記録し、さらに記録された静電潜像を読み出す基本的な方法について簡単に説明する。図2は静

電記録体 1 0 を用いた静電潜像記録装置と静電潜像読取装置を便宜的に一体的に表した概略図であり、記録装置と読取装置とをあわせて記録読取システムという。なお、図では、支持体 8 を省略して示している。

【 0 0 5 7 】

この記録読取システムは、静電記録体 1 0 と、記録光照射手段 9 0 と、接続手段 S 1 と、電源 7 0 と、接続手段 S 2 および検出アンプ 8 1 からなる電流検出回路 8 0 と、読取光走査手段 9 2 とからなり、静電潜像記録装置部分は静電記録体 1 0、電源 7 0、記録光照射手段 9 0、および接続手段 S 1 からなり、静電潜像読取装置部分は静電記録体 1 0、電流検出回路 8 0、および接続手段 S 2 からなる。

【 0 0 5 8 】

検出アンプ 8 1 はオペアンプ 8 1 a と帰還抵抗 8 1 b とからなる、いわゆる電流電圧変換回路となっている。なお、検出アンプ 8 1 は、このようなものに限らず、例えばチャージアンプ構成としてもよい。

【 0 0 5 9 】

静電記録体 1 0 の記録光側電極層 1 は接続手段 S 1 を介して電源 7 0 の負極に接続されるとともに、接続手段 S 2 の一端（出力側）にも接続されている。接続手段 S 2 の他端の一方はオペアンプ 8 1 a の反転入力端子（－）に接続され、静電記録体 1 0 の読取光側電極層 5、電源 7 0 の正極、接続手段 S 2 の他端の他方並びにオペアンプ 8 1 a の非反転入力端子（＋）は接地されている。

【 0 0 6 0 】

記録光側電極層 1 の上面には被写体 9 が配設されており、被写体 9 は放射線 L1 に対して透過性を有する部分 9 a と透過性を有しない遮断部（遮光部） 9 b が存在する。記録光照射手段 9 0 は X 線などの放射線 L1 を被写体 9 に一様に爆射するものであり、読取光走査手段 9 2 はレーザ光などの読取光 L2 を図 2 中の矢印方向へ走査露光するものであり、読取光 L2 は細径に収束されたビーム形状をしていることが望ましい。

【 0 0 6 1 】

静電記録体 1 0 に静電潜像を記録する際には、先ず、接続手段 S 2 を開放状態

にして、接続手段 S 1 をオンし記録光側電極層 1 と読取光側電極層 5 との間に電源 7 0 による直流電圧 E_d を印加し、電源 7 0 から負の電荷を記録光側電極層 1 に、正の電荷を読取光側電極層 5 に帯電させる。これにより、静電記録体 1 0 には記録光側電極層 1 と 5 との間に平行な電場（電界）が形成される。

【 0 0 6 2 】

次に記録光照射手段 9 0 から放射線 L1 を被写体 9 に向けて一様に爆射する。放射線 L1 は被写体 9 の透過部 9 a を透過し、さらに記録光側電極層 1 をも透過する。記録用光導電層 2 はこの透過した放射線 L1（この被写体 9 以降の放射線が記録光となる）を受け、放射線 L1 の線量（光量）に応じた電子（負電荷；本例の潜像極性電荷）とホール（正電荷；本例の輸送極性電荷）の電荷対が生じ、導電性を呈するようになる。

【 0 0 6 3 】

記録用光導電層 2 中に生じた正電荷は該光導電層 2 中を記録光側電極層 1 に向かって高速に移動し、記録光側電極層 1 と光導電層 2 との界面で記録光側電極層 1 に帯電している負電荷と電荷再結合して消滅する。一方、光導電層 2 中に生じた負電荷は光導電層 2 中を電荷転送層 3 に向かって移動する。電荷転送層 3 は記録光側電極層 1 に帯電した電荷と同じ極性の潜像極性電荷（本例では負電荷）に対して絶縁体として作用するものであるから、光導電層 2 中を移動してきた負電荷は、光導電層 2 と電荷転送層 3 との界面に形成される蓄電部 2 3 で停止し、この界面（蓄電部 2 3）に蓄積される。蓄積される電荷量は光導電層 2 中に生じる負電荷の量、即ち、放射線 L1 の被写体 9 を透過した量によって定まる。一方、放射線 L1 は被写体 9 の遮光部 9 b を透過しないから、静電記録体 1 0 の遮光部 9 b の下部にあたる部分は何ら変化を生じない。

【 0 0 6 4 】

このようにして、被写体 9 に放射線 L1 を爆射することにより、被写体像に応じた電荷を記録用光導電層 2 と電荷転送層 3 との界面に形成される蓄電部 2 3 に蓄積することができるようになる。尚、この蓄積せしめられた潜像極性電荷が担持する被写体像を静電潜像という。上記説明で明らかなように、本発明にかかる静電記録体 1 0 に静電潜像を記録する装置の構成は極めて簡単なものであり、記録

作業も極めて簡単なものとなる。

【 0 0 6 5 】

このようにして記録した静電潜像を読み取る際には、接続手段 S 1 を開放し電源供給を停止すると共に、接続手段 S 2 を一旦接地側に接続し、静電記録体 1 0 の両電極層 1, 5 を同電位にして電荷の再配列を行なった後に、接続手段 S 2 を検出アンプ 8 1 側に接続する。

【 0 0 6 6 】

次に、読取光走査手段 9 2 により、読取光 L2 で静電記録体 1 0 の読取光側電極層 5 側を走査する。読取光 L2 は読取光側電極層 5 を透過し、読取光 L2 が照射された読取用光導電層 4 は該走査に応じて導電性を呈するようになる。これは記録用光導電層 2 が放射線 L1 の照射を受けて正負の電荷対が生じることにより導電性を呈するのと同様に、読取光 L2 の照射を受けて正負の電荷対が生じることに依存するものである。

【 0 0 6 7 】

潜像極性電荷が蓄積されている蓄電部 2 3（記録用光導電層 2 と電荷輸送層 3 との界面）と読取光側電極層 5 との間には、読取用光導電層 4 と電荷輸送層 3 の合計厚さと、潜像極性電荷の量に応じて、非常に強い電場（強電界）が形成されている。ここで、電荷輸送層 3 は輸送極性電荷（本例では正電荷）に対しては導電体として作用するものであるから、読取用光導電層 4 に生じた正電荷は蓄電部 2 3 の潜像極性電荷に引きつけられるように電荷輸送層 3 の中を急速に移動し、蓄電部 2 3 で潜像極性電荷と電荷再結合して消滅する。一方、読取用光導電層 4 に生じた負電荷は読取光側電極層 5 の正電荷と電荷再結合して消滅する。光導電層 4 は読取光 L2 により十分な光量でもって走査されており、蓄電部 2 3 に蓄積されている潜像極性電荷が担持する静電潜像が全て電荷再結合により消滅せしめられる。このように、静電記録体 1 0 に蓄積されていた電荷が消滅するということは、静電記録体 1 0 内で電荷の移動による電流が流れたことを意味する。静電記録体 1 0 には電流検出回路 8 0 が接続されており、この電流を外部に取り出して検出アンプ 8 1 で検出する（電圧信号に変換する）ことにより、画像信号が得られる。

【0068】

なお、読取用光導電層4と電荷輸送層3との合計厚さ（両者の厚さの和）が記録用光導電層2の厚さに較べて薄ければ薄いほど電荷の移動が急速に行なわれるようになるので、読取りを高速に行なうことができるようになる。さらに、電荷輸送層3における負電荷の移動度が正電荷の移動度より十分小さければ（例えば $1/10^3$ 以下）、蓄積電荷の蓄積性が向上し、静電潜像の保存性が向上することとなる。

【0069】

以上本発明の画像記録媒体の好ましい実施形態について説明したが、本発明は必ずしも上述した実施形態に限定されるものではない。

【0070】

例えば、上述の説明においては、記録用光導電層、電荷輸送層、読取用光導電層それぞれがa-Seを主成分とする場合において、各層のバルク結晶化を抑制する（その進行速度を遅らせる）ものとして説明したが、前記3つの層のいずれか1つのみ、あるいは任意の2つの層がa-Seを主成分とする場合においても同様に適用可能である。

【0071】

また、記録光側電極層に負電荷を、読取光側電極層に正電荷を帯電させて、記録用光導電層と電荷輸送層との界面に形成される蓄電部に負電荷を蓄積せしめるものについて説明したが、本発明は必ずしもこのようなものに限るものではなく、それぞれが逆極性の電荷であっても良く、このように極性を逆転させる際には、正孔輸送層として機能する電荷輸送層を電子輸送層として機能する電荷輸送層に変更するなどの若干の変更を行なうだけでよい。

【0072】

また、読取光側電極層の電極を、多数の線状電極を該線状電極の長手方向と直交する方向に配列してなるストライプ電極とすることもできる。読取光側電極層の電極をストライプ電極とすると、ストラクチャノイズの補正を簡便にしたり、容量を低減することにより画像のS/Nを向上させたり、静電潜像をストライプ電極に対応して局在化させることにより電界強度を高め読取りの効率を向上させ

S/Nを向上させたり、各線状電極ごとに検出アンプを接続し、前記長手方向と直交する方向に延びたライン光を読取光として使用し、該読取光を前記長手方向に走査することにより、並列読取り（主に主走査方向）を行なって読出時間の短縮を図ることなどができる。

【0073】

また、上記実施形態では、蓄電部を記録用光導電層と電荷輸送層との界面に形成していたが、これに限らず、例えば、上記第 4535468号に記載のように、潜像極性電荷をトラップとして蓄積するトラップ層により蓄電部を形成してもよい。

なお、上述の説明は、読取光に対して透過性を有する支持体上に、読取光に対して透過性を有する第1電極層（読取光側電極層）と、読取光の照射を受けることにより導電性を呈する読取用光導電層と、記録用光導電層で発生した潜像極性電荷を蓄積する蓄電部と、記録光の照射を受けることにより導電性を呈する記録用光導電層と、記録光に対し透過性を有する第2電極層（記録光側電極層）とがこの順に積層されてなる画像記録媒体を前提として、記録用光導電層および読取用光導電層と、蓄電部を形成するための電荷輸送層を a-Se を主成分とする場合について、バルク結晶化を抑制するものとして説明したものであるが、必ずしも、これらの各層の全て備えているものでなくても、本発明の内容を適用することは可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明を適用した静電記録体の斜視図（A）およびその一部の断面図（B）

【図2】

本発明の静電記録体を用いた静電潜像記録装置と静電潜像読取装置を一体的に表した概略図

【符号の説明】

- 10 静電記録体
- 1 記録光側電極層（第2電極層）
- 2 記録用光導電層
- 3 電荷輸送層

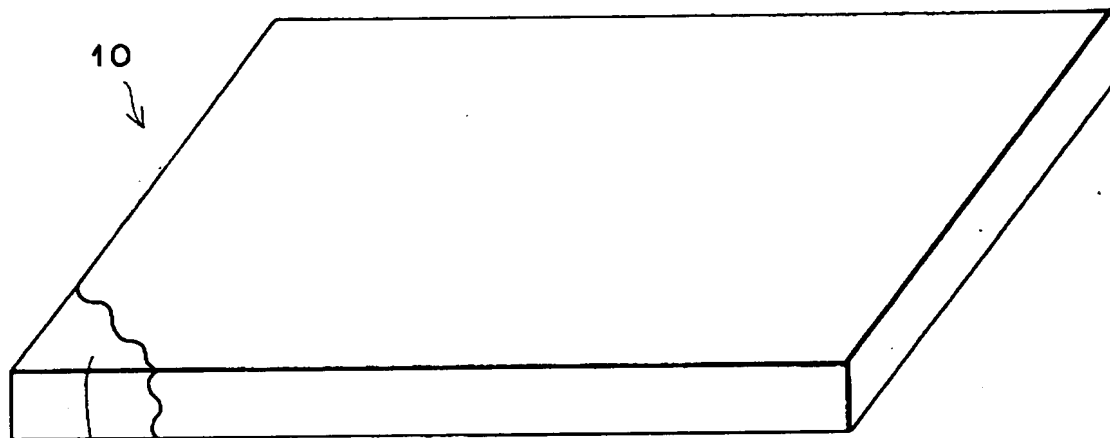
- 4 . 読取用光導電層
- 5 読取光側電極層（第 1 電極層）
- 8 支持体
- 2 3 蓄電部
- 7 0 電源
- 8 0 電流検出回路
- 8 1 検出アンプ

【書類名】

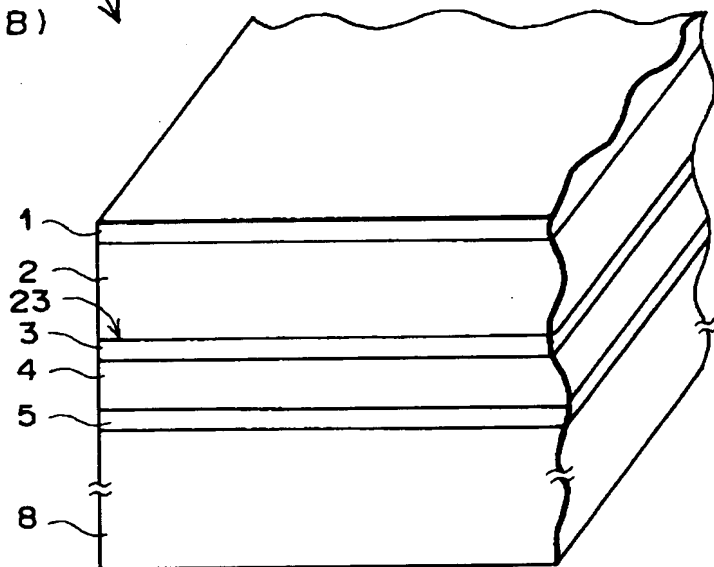
図面

【図1】

(A)

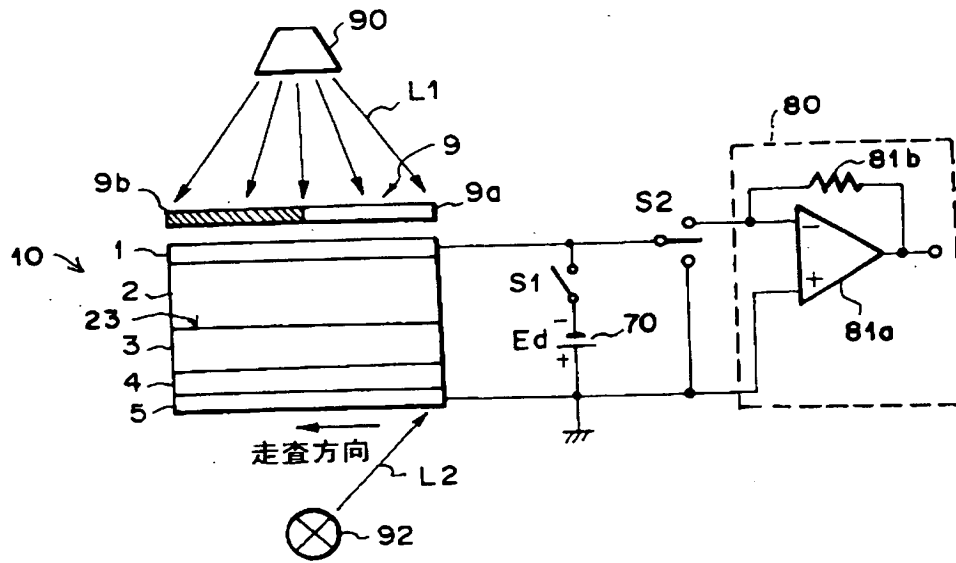


(B)



記録用光電層 2 } α -Se
 読取用光電層 4 }
 Asドーブ : 0.1-0.5-atom%
 電荷輸送層 3... α -Se
 Asドーブ : 0.1-0.5-atom%
 Clドーブ : 20-250ppm

【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 a-Se を主成分とする光導電層を有する静電記録体において、バルク結晶化の問題を解消する。

【解決手段】 読取光に対して透過性を有する支持体 8 上に、読取光に対して透過性を有する電極層 5、a-Se を主成分とする、読取光の照射を受けることにより導電性を呈する読取用光導電層 4、記録用光導電層 2 で発生した潜像極性電荷を蓄積する蓄電部 23 を形成するための電荷輸送層 3、a-Se を主成分とする、記録光の照射を受けることにより導電性を呈する記録用光導電層 2、および記録光に対し透過性を有する電極層 1 とがこの順に積層された静電記録体 10 において、記録用光導電層 2 および読取用光導電層 4 に、a-Se のバルク結晶化を抑制する物質として As を 0.1~0.5-atom% ドープすると共に、該ドープの弊害を抑制するために Cl を 10~50-ppm ドープする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 0 8 0 4 8 5
受付番号	5 0 0 0 0 3 5 0 1 2 5
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 2 年 3 月 2 3 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 3月22日
【特許出願人】	
【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100073184
【住所又は居所】	神奈川県横浜市港北区新横浜 3 - 1 8 - 2 0 B E N E X S - 1 7 階 柳田国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳田 征史
【選任した代理人】	
【識別番号】	100090468
【住所又は居所】	神奈川県横浜市港北区新横浜 3 - 1 8 - 2 0 B E N E X S - 1 7 階 柳田国際特許事務所
【氏名又は名称】	佐久間 剛

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社